

PCT National Publication (JP-A) No.08 - 507727

Publication Date: August 20, 1996

Application No.: 06-517570

Application Date: January 14, 1994

Applicant: AGFA-GEVAERT NAAMLOZE VENNOOTSCHAP

TITLE: HEAT MODE RECORDING MATERIAL AND METHOD FOR  
MAKING A LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE THEREWITH

ABSTRACT: The present invention provides a heat mode recording material having a high recording speed comprising on a support having an ink receptive surface or being coated with an ink receptive layer a substance capable of converting light into heat and a hardened hydrophilic surface layer having a thickness not more than  $3 \mu\text{m}$ . There is further provided a method for making a printing plate of high quality therewith.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-507727

(43) 公表日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
B 4 1 C 1/10		8906-2C	
1/055	5 0 1	8906-2C	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平6-517570
(86) (22) 出願日	平成6年(1994)1月14日
(85) 翻訳文提出日	平成7年(1995)7月25日
(86) 国際出願番号	PCT/EP94/00118
(87) 国際公開番号	WO94/18005
(87) 国際公開日	平成6年(1994)8月18日
(31) 優先権主張番号	93200342.9
(32) 優先日	1993年2月9日
(33) 優先権主張国	欧州特許機構 (EP)
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71) 出願人	アグフアーゲヴェルト・ナームローゼ・フエンノートシャツプ ベルギー・ビー—2640モルトセル・セブテストラート27
(72) 発明者	ベルビュルグ, イブ ベルギー・ビー—2640モルトセル・セブテストラート27・デアイイー3800・アグフアーゲヴェルト・ナームローゼ・フエンノートシャツプ内
(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒートモード記録材料及びそれを用いたリス印刷乾版の製造法

(57) 【要約】

本発明は、インク受容性表面を有するか又はインク受容性層を塗布された支持体上に、光を熱に変換することができる物質及び厚さが3  $\mu$ m以下の硬膜親水性表面層を有する、記録速度の速いヒートモード記録材料を提供する。さらにそれを用いて高品質の印刷乾版を製造する方法を提供する。

## 【特許請求の範囲】

1. インク受容性表面を有するか又はインク受容性層が塗布された支持体上に、光を熱に変換することができる物質及び厚さが  $3\ \mu\text{m}$  以下の硬膜親水性表面層を有するヒートモード記録材料。
2. 光を熱に変換することができる該物質が該支持体と該硬膜親水性表面層の間の別の記録層中に与えられる請求の範囲第 1 項に記載のヒートモード記録材料。
3. 該記録層が  $3\ \mu\text{m}$  より厚く、インク受容性である請求の範囲第 2 項に記載のヒートモード記録材料。
4. 該記録層が該硬膜親水性表面層に隣接しているか、又は該記録層と該硬膜親水性表面層の間に厚さが  $0.5\ \mu\text{m}$  以下の中間層が設けられている請求の範囲第 3 項に記載のヒートモード記録材料。
5. 該記録層の厚さが  $3\ \mu\text{m}$  以下である請求の範囲第 2 項に記載のヒートモード記録材料。
6. 該記録層が蒸着又は真空蒸着金属層である請求の範囲第 5 項に記載のヒートモード記録材料。
7. 該硬膜親水性表面層が親水性ポリマー及び加水分解テトラアルキルオルトシリケートの反応生成物を含む請求の範囲第 1 ～ 6 項のいずれかに記載のヒートモード記録材料。
8. インク受容性表面を有するか又はインク受容性層が塗布された支持体上に、光を熱に変換することができる物質及び厚さが  $3\ \mu\text{m}$  以下である硬膜親水性表面層を有するヒートモード記録材料を画像通りに露光し、  
ー続いてかくして得られる画像通りに露光されたヒートモード記録材料

の本質的に乾燥条件下における摩擦により、あるいは水又は水溶液を用いることにより該硬膜親水性表面層を露光領域において除去する  
段階を含むリス印刷乾版の製造方法。

9. 光を熱に変換することができる該物質が該支持体と該硬膜親水性表面層の間の別の記録層中に与えられる請求の範囲第 8 項に記載の方法。
10. 該記録層が  $3\ \mu\text{m}$  より厚く、インク受容性であり、画像通りの露光が該硬

膜親水性表面層を介して行われる請求の範囲第 9 項に記載の方法。

## 【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

## ヒートモード記録材料及びそれを用いたリス印刷乾版の製造法

## 1 . 発 明 の 分 野

本発明はリス印刷 ( l i t h o g r a p h i c p r i n t i n g ) で用いるためのリス乾版を製造するためのヒートモード記録材料に関する。本発明はさらに、例えばレーザーを用い、該ヒートモード記録材料を画像形成 ( i m a g i n g ) するための方法に関する。

## 2 . 発 明 の 背 景

リス印刷は、そのいくつかの領域がインクを受容することができ (疎水性領域)、他の領域がインクを受容しない (親水性領域) 特別に製造された表面からの印刷の方法である。いわゆるコンベンショナル又は湿印刷乾版に従うと、水又は水性給湿液及びインクの両方が親水性及び疎水性領域を含む乾版表面に適用される。親水性領域は水又は給湿液に浸漬され、それにより疎油性となるが、疎水性領域はインクを受容する。

油性インクを用いた印刷のための直接オフセットマスター ( d i r e c t o f f s e t m a s t e r ) としてレーザーヒートモード記録材料が用いられる場合、画像及び非画像領域の疎水性－親水性マッピング ( m a p p i n g ) を有することが必要である。ヒートモードレーザーアブレーションの場合、親水性又は疎水性上塗りを完全に画像通りに除去し、下にあるレーザー感受性記録材料のそれぞれ疎水性又は親水性表面を露出し、画像及び非画像領域の間のインク受容性における必要な差を得ることも必要である。

例えば D E - A - 2 4 4 8 3 2 5 は、例えば親水性表面層を備えたポリエステルフィルム支持体を含むレーザーヒートモード「直接ネガ ( d i r e c t n e g a t i v e ) 」印刷乾版を開示している。開示されているヒートモード記録材料はアルゴンレーザーを用いて画像形成され、それにより露光領域が疎水性とされる。かくしてさらに処理することなく印刷機 ( p r i n t i n g p r e s s ) 上で用いることができるオフセット印刷乾版が得られる。乾版は、露光された記録材料の領域がインク受容性とされるので、「直接ネガ」乾版と呼ばれる。

D E - A - 2 4 4 8 3 2 5 における他の開示は、例えば水溶性レーザー光（アルゴン - 4 8 8 n m）吸収色素又は親水性ポリマーとレーザー光吸収色素（アルゴン - 4 8 8 n m）の混合物に基づくコーティングを塗布した親水性アルミニウム支持体を含む「直接ネガ」印刷乾版に関する。「直接ネガ」印刷乾版の製造のためのヒートモード記録材料に関する他の例は、例えば U S - A - 4 0 3 4 1 1 8 3、D E - A - 2 6 0 7 2 0 7、D D - A - 2 1 3 5 3 0、D D - A - 2 1 7 6 4 5 及び D D - A - 2 1 7 9 1 4 を含む。これらの文献は陽極酸化アルミニウム支持体上に親水性層を有するヒートモード記録材料を開示している。開示されているヒートモード記録材料はレーザーを用いて画像通りに露光される。レーザー露光により露光された領域は不溶性及びインク受容性とされるが非露光画像部分は親水性及び水溶性のまま残り、印刷の間に給湿液により除去することができ、親水性支持体が露出される。そのような乾版は処理することなく印刷機上で直接用いることができる。

D D - A - 1 5 5 4 0 7 は、親水性酸化アルミニウム層が直接レーザーヒートモード画像形成により親油性とされるレーザーヒートモード「直

接ネガ」印刷乾版を開示している。これらの印刷乾版もさらに処理することなく印刷機上で用いることができる。

上記から、レーザーヒートモード記録による「直接ネガ」オフセット印刷乾版の製造のための多くの提案が成されたことがわかる。それらは遅い記録速度、及び／又は得られる乾版の品質が悪いなどの欠点を有する。

### 3. 発明の概要

本発明に従えば、目的は高品質のネガ作用（negative working）リス印刷乾版の製造のための、代替えとなる高感度のヒートモード記録材料の提供である。

生態学的理由から、本発明の他の目的はこの高品質のリス印刷乾版を好ましくは本質的に乾燥条件下の、又は淡水（plain water）を用いた現像により、あるいは画像形成未処理乾版を直接印刷機上で用いることにより得られることであり、これらの処理法は「生態学的処理（ecological pro

cessing)」と呼ばれる。

本発明のさらに別の目的は後文の説明から明らかになるであろう。

本発明に従えば、インク受容性表面を有するか、又はインク受容性層が塗布された支持体上に、光を熱に変換することができる物質及び厚さが $3\mu\text{m}$ 以下である硬膜親水性表面層を有するヒートモード記録材料が提供される。

本発明に従えば、

—インク受容性表面を有するか又はインク受容性層が塗布された支持体上に、光を熱に変換することができる物質及び厚さが $3\mu\text{m}$ 以下である硬膜親水性表面層を有するヒートモード記録材料を画像通りに露光し、

—続いてかくして得られる画像通りに露光されたヒートモード記録材料の本質的に乾燥条件下における摩擦により、あるいは水又は水溶液を用いることにより該硬膜親水性表面層を露光領域ににおいて除去する

段階を含むリス印刷乾版の製造のための方法が提供される。

#### 4. 発明の詳細な記述

本発明に従えば、より生態学的に許容し得る方法で、記録速度が速く、高い印刷耐久性、高い鮮鋭さ、優れたコントラスト及び優れた解像度を与えるネガ作用リス印刷乾版が得られることが見いだされた。

本発明のオフセットを得るために、親水性表面層の厚さは $3\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下であることが重要である。親水性表面層の厚さが $3\mu\text{m}$ より厚くなると、記録速度が遅く、品質の悪い印刷乾版を与えるヒートモード記録材料が得られるであろう。表面層の最小の厚さは特に重要ではないが、 $0.05\mu\text{m}$ より厚いのが好ましい。親水性表面層の厚さに関する特に興味深い範囲は $0.05\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ である。

優れたリス印刷性を得るために、特に優れた印刷耐久性を得るために、親水性表面層は硬膜されていることも必要である。

本発明の好ましい方法に従うと、ヒートモード記録材料はレーザーを用いて画像通りに露光される。用いるのが好ましいレーザーは、例えば半導体レーザー、YAGレーザー、例えばNd-YAGレーザー、アルゴンレーザーなどである。

レーザーは 40 mW ~ 10000 mW の出力を有することができ、スペクトルの赤外部分で作用するのが好ましい。

画像通りの露光に続いて親水性表面層を露光された画像領域において除去する。除去は、例えばブラシ又は綿パッドを用いた、例えば摩擦により行うことができる。そのような摩擦は US-P-5,148,74

6 に記載の通り画像通りの露光の間に行うことができる。ヒートモード記録材料の摩擦は、本質的に乾燥条件下で液体の不在下で行うのが好ましい。しかし淡水又は水に基づく現像薬も用いることができる。画像形成領域上の親水性表面層の除去はさらに、淡水又は水に基づく現像薬中に浸した画像形成記録材料の超音波処理により、淡水又は水に基づく現像薬の加圧ジェットを用いて行うことができる。露光領域の除去は、乾版を印刷機上に直接載せ、印刷機の始動の間に給湿液で露光領域において親水性表面層を溶解し、除去することによっても行うことができる。

光を熱に変換することができる物質が、支持体及び／又は支持体と硬膜親水性表面層の間に備えられた別の記録層に存在しなければならない。そのような別の記録層の厚さは広い範囲にわたって変化することができる。しかしそのような記録層の厚さが 3  $\mu$ m より厚くなった場合、画像通りの露光は硬膜親水性表面層を介して行わなければならない。この場合、そのような記録層と硬膜親水性表面層の間に追加の層が含まれないか、あるいはそのような追加の層の厚さを好ましくは 0.5  $\mu$ m 以下の最小に保つのも好ましい。さらに厚さが 3  $\mu$ m より厚い記録層を用いる場合、そのような層はインク受容性でなければならない。

他方、記録層の厚さが 3  $\mu$ m 未満の場合、露光は、透明なら支持体を介して、あるいは硬膜親水性層を介して行うことができる。さらにこの場合一般に、下にある表面又は層がインク受容性であり、露光領域において親水性表面層と一緒に記録層の全体的除去が可能であれば、記録層はインク受容性である必要はない。

いずれの場合も、記録層の厚さにかかわらず、硬膜親水性表面層を介しての露光により得られる印刷乾版は、より優れた解像度及び鮮鋭さを



有することが見いだされたので、この方法が好ましい。

本発明の好ましい実施態様に従うと、厚さが  $0.01\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$  の記録層が用いられる。

本発明に関連して用いることができる光を熱に変換することができる物質の例は、例えばカーボンブラック、赤外もしくは近赤外吸収色素又は顔料、Bi、Sn、Teなどの金属、あるいはこれらの組み合わせである。適した赤外色素は例えばUS-4833124、EP-321923、US-4774583、US-4942141、US-4948776、US-4948777、US-4948778、US-4950639、US-4950640、US-4958552、US-5024990、US-5023229などに開示されている。適した赤外顔料は例えばHeubach Langelshheimから入手可能なHEUCODOR金属酸化物顔料である。例えばビスマスなどの金属が熱変換物質として用いられる場合、記録層は真空蒸着又は蒸着金属層であることが好ましい。

本発明の特定の実施態様に従うと、記録層は真空蒸着されたアルミニウム層であることができる。しかしそのようなアルミニウム層の厚さは  $250\text{\AA}$  より薄くなければならない、 $100\text{\AA} \sim 225\text{\AA}$  がより好ましい。

しかし光を熱に変換することができる物質は結合剤中に溶解又は分散することもできる。記録層のためのポリマー結合剤は疎水性が好ましく、例えばセルロースエステル類、例えばセルロースアセテート、セルロースナイトレート、ビニリデンクロリドとアクリロニトリルのコポリマー、ポリ(メタ)アクリレート、ポリビニルクロリドなどが好ましい。記録層中のポリマー結合剤は感熱性であるのが好ましく、例えば硝酸エステ

ル基を含むポリマー(例えばGB-1316398及びDE-A-2512038に開示されている自己酸化結合剤セルロースナイトレート)、例えばカーボネート基を含むポリマー(例えばポリアルキレンカーボネート)、例えば共有結合塩素を含むポリマー(例えばポリビニリデンクロリド)が好ましい。

本発明に関連して用いられるヒートモード記録材料のための適した支持体は、

(9)

疎水性（インク受容性）表面を有する非金属性支持体、例えばポリエステルフィルム支持体、ポリエチレンなどのポリオレフィンを塗布した紙、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルムなどが好ましい。しかし例えばアルミニウムなどの金属性支持体も本発明と関連して用いることができる。支持体の表面が疎水性でないか、又は不十分な疎水性である場合、中間疎水性下塗りコーティングを設け、その上に記録層を塗着させることができる。別の場合記録層が同時に疎水性層であることができる。

本発明に従い、記録層は可塑性、架橋剤及び樹脂、記録層のアブレーションされた画像部分の靱性、印刷耐久性及び親油表面性を与えるための粒子状材料、例えばポリエチレン又はフッ素化ポリマー分散体、湿潤剤、艶消剤、酸化防止剤などの追加の物質を含むことができる。記録層はそれが結合剤を含む場合、硬膜さ

任意的下塗り層の組成に関し、いずれのポリマー結合剤も、それにより記録層と支持体の間の接着が強化されれば適している。下塗り層が熱に不安定な基（例えば共有結合クロリド）を有するポリマーを記録層に隣接して含む場合、EP 92201633、2に開示されている通り記録材料の速度を促進することができる。

本発明の最も好ましい実施態様に従うと、ヒートモード記録材料の画像形成は親水性表面層を介して行われる。この方法で優れた画質（高い鮮鋭さ、優れたコントラスト、優れた解像度）及び向上した感度を得られる。

本発明と関連し、種々の硬膜親水性表面層が適している。親水性コーティングは、例えばヒドロキシル、カルボキシル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、アミノ、アミノエチル、アミノプロピル、カルボキシメチルなどを含む遊離の反応性基を有する親水性結合剤を、例えば親水性有機チタン試薬、アルミニホルミルアセテート、ジメチロールウレア、メラミン、アルデヒド、加水分解性組成物からキャストするのが好ましい。

親水性層のための適したポリマーはアラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉

誘導体、カルボキシメチルセルロース及びそれらの Na 塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー類、スチレン-マレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類及びそれらの塩、ポリメタクリル酸類及びそれらの塩、ヒドロキシ-エチレンポリマー類、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、ならびに加水分解度が少なくとも 60 重量%、好ましくは少なくとも 80 重量%の加水分解ポリビニルアセテートから成る群より選ばれることができる。

例えば US-P-3476937 に開示されているようなポリビニルアルコール又は少なくとも 60 重量%の程度まで加水分解されたポリビニルアセテートを含み、テトラアルキルオルトシリケート、例えばテト

ラエチルオルトシリケート又はテトラメチルオルトシリケートを用いて硬膜された親水性層は、それらを本発明のヒートモード記録材料で用いると優れたリス印刷性を生ずるので、特に好ましい。

さらに別の適した硬膜親水性表面層は EP 91201227.5 に開示されている。この EP-出願に開示されている親水性層は、少なくとも 1 つの遊離の水素を有するアミン又はアミド官能基を含む (コ) ポリマー (例えばアミノ修飾デキストラン) 及びアルデヒドの硬膜反応生成物を含む。

本発明に従うと、硬膜親水性表面層は例えば可塑剤、顔料、色素などの追加の物質を含むことができる。硬膜親水性表面層は、親水性層の強度及び/又は親水性を増すために例えば TiO<sub>2</sub>、又はコロイドシリカなどの粒子状材料も含むことができる。

ここで、以下の実施例を用いて本発明を例示するが、本発明をそれに制限するものではない。他に特定しなければ、部はすべて重量による。

#### 実施例 1

ビニリデンクロリド (88 モル%)、メチルアクリレート (10 モル%) 及びイタコン酸 (2 モル%) のコポリマーの層を 170 mg/m<sup>2</sup> の量で備えたポリエチレンテレフタレート支持体に、記録層としてビスマス層を、その光学濃度が 4.5 となるように (約 0.30 μm の厚さ) 真空蒸着した。

次いでこの記録層に、親水性層のための以下のコーティング分散液を塗布した：  
脱イオン水中に21.5%のTiO<sub>2</sub>（平均粒径0.3～0.5μm）及び2.5%のポリビニルアルコールを含む82gの分散液に、攪拌しながら続いて63.9gの5%ポリビニルアルコール水溶液、77

gの水中の加水分解22%テトラメチルオルトシリケート乳液及び22gの10%湿潤剤溶液を加えた。次いでこの混合物に180gの脱イオン水を加え、pHをpH=4に調節した。コーティング分散液を記録層上に0.5μmの乾燥厚さまで塗布し、親水性表面層を得た。かくして得られる要素を30℃で乾燥した後、80℃の温度に数時間供した。

かくして製造したヒートモード記録材料をNd-YLFレーザー（1053nm）を用い、32.8m/sの線状筆記速度（linear writing speed）で、18μmの点直径（1/e<sup>2</sup>）、及び1600mWのヒート記録材料の表面における出力を用い、親水性表面層を介して画像通りに露光した。画像形成後、乾燥綿パッドを用いて摩擦することにより親水性表面層を画像通りに除去し、支持体の疎水性画像部分を露出した。形成された画像部分の光学濃度は、4.5の光学濃度を有する非画像形成領域と比較して約0.05に低下した。画像形成及び非画像形成部分の間のこの光学濃度の差が乾版上の記録画像の視覚による検査を可能にする。

かくして製造した印刷乾版を印刷機AB Dick 360上に載せ、通常用いられるインク及び給湿溶液を用いた印刷に用いた。達成される画像通りの疎水性－親水性の差は満足できるものであり、優れた品質の印刷コピーが得られた。

## 実施例 2

実施例1に記載の画像形成されたヒートモード記録材料を実施例1に記載の通りに画像通り露光し、淡水中で2分間超音波処理した。

かくして製造した印刷乾版を印刷機AB Dick 360上に載せ、通常用いられるインク及び給湿溶液を用いた印刷に用いた。画像通りに

達成される疎水性－親水性の差は満足できるものであり、優れた品質の印刷コピ

ーが得られた。

#### 実施例 3

実施例 1 に記載の画像形成されたヒートモード記録材料を実施例 1 に記載の通りに画像通りに露光し、次いでさらに処理することなく印刷機 A B D i c k 360 上に載せた。記録材料を用い、通常用いられるインク及び給湿溶液を用いて印刷した。画像通りに達成される疎水性－親水性の差は満足できるものであり、優れた品質の印刷コピーが得られた。

#### 実施例 4

ポリエチレンテレフタレート支持体に以下の組成を有する記録層のための分散液を塗布した：9.5gの低分子量ニトロセルロース E 3 3 0 ( 1 )、9.5gのカーボンブラック S p e c i a l S c h w a r z 2 5 0、0.2gの S o l s p e r s e 5 0 0 0 ( 2 )、0.8gの S o l s p e r s e 2 4 0 0 0 ( 3 )、80gのn-ブタノン。記録層を約2の光学濃度に対応する約0.5 $\mu$ mの乾燥コーティング厚さまで適用した。

( 1 ) E 3 3 0 は低分子量ニトロセルロース、供給者 W o l f f W a l s r o d e である。

( 2 ) S o l s p e r s e 5 0 0 0 は I C I からの分散剤である。

( 3 ) S o l s p e r s e 2 4 0 0 0 は I C I からの分散剤である。

次いでこの記録層に親水性層のための実施例 1 からのコーティング分散液を0.5 $\mu$ mの乾燥厚さまで塗布し、親水性表面層を得た。30℃で乾燥した後、かくして得た要素を80℃の温度に数時間供した。

かくして製造したヒートモード記録材料を N d - Y L F レーザー ( 1

053nm)を用い、32.8m/sの線状筆記速度で、18 $\mu$ mの点直径 ( 1/e2)、及び1600mWのヒートモード記録材料の表面における出力を用い、親水性表面層を介して画像通りに露光した。画像形成後、乾燥綿パッドを用いて摩擦することにより親水性表面層を画像通りに除去し、残った記録層の疎水性画像部分を露出した。形成された画像部分の光学濃度は、4.5の光学濃度を有する非画像形成領域と比較して約1に低下した。画像形成及び非画像形成部分の

間のこの光学濃度の差が乾版上の記録画像の視覚による検査を可能にする。

かくして製造した印刷乾版を印刷機 A B D i c k 360 上に載せ、通常用いられるインク及び給湿溶液を用いた印刷に用いた。達成される画像通りの疎水性－親水性の差は満足できるものであり、優れた品質の印刷コピーが得られた。

#### 実施例 5

ポリエチレンテレフタレート支持体に実施例 4 の組成に従う記録層のための分散液を塗布した。記録層を  $> 5$  の光学濃度に対応する約  $6 \mu\text{m}$  の乾燥コーティング厚さまで適用した。

次いでこの記録層に親水性層のための実施例 1 からのコーティング分散液を  $0.5 \mu\text{m}$  の乾燥厚さまで塗布し、親水性表面層を得た。30℃で乾燥した後、かくして得た要素を 80℃の温度に数時間供した。

かくして製造したヒートモード記録材料を Nd-YLF レーザー ( $1053 \text{ nm}$ ) を用い、 $32.8 \text{ m/s}$  の線状筆記速度で、 $18 \mu$  の点直径 ( $1/e^2$ )、及び  $1600 \text{ mW}$  のヒートモード記録材料の表面における出力を用い、親水性表面層を介して画像通りに露光した。画像形成後、乾燥綿パッドを用いて摩擦することにより親水性表面層を画像通り

に除去し、残った記録層の疎水性画像部分を露出した。画像部分は非画像領域と比較して低下した光学的反射率を示した。画像形成及び非画像形成部分の間のこの光学的反射率の差が乾版上の記録画像の視覚による検査を可能にする。

かくして製造した印刷乾版を印刷機 A B D i c k 360 上に載せ、通常用いられるインク及び給湿溶液を用いた印刷に用いた。達成される画像通りの疎水性－親水性の差は満足できるものであり、優れた品質の印刷コピーが得られた。

#### 実施例 6

ポリエチレンテレフタレート支持体に実施例 4 の組成に従う記録層のための分散液を塗布した。記録層を約 2 の光学濃度に対応する  $0.5 \mu\text{m}$  の乾燥コーティング厚さまで適用した。

次いでこの記録層に親水性表面層のための以下のコーティング組成物を塗布した：適用の前に 2% のカルボキシメチルセルロース (CMC) の溶液に、水中

の加水分解 22% テトラメチルオルトシリケート乳液 4.5 g、及び湿潤剤の 10% 溶液 2 g を加えた。組成物の pH を pH = 4 に調節した。コーティング分散液を記録層に 0.5  $\mu$ m の厚さまで塗布した。30℃で乾燥した後、かくして得られた要素を 130℃の温度に 5 分間供した。湿った綿パッドで磨いた後、厚さが < 0.5  $\mu$ m の非常に強靱な親水性表面層が疎水性ニトロセルロースカーボンブラックベース記録層の上に得られた。

かくして製造したヒートモード記録材料を Nd-YLF レーザー (1053 nm) を用い、32.8 m/s の線状筆記速度で、18  $\mu$  の点直径 (1/e<sup>2</sup>)、及び 1600 mW のヒートモード記録材料の表面にお

ける出力を用い、親水性上層を介して画像通りに露光した。画像形成後、乾燥綿パッドを用いて摩擦することにより親水性表面層を画像通りに除去し、残った記録層の疎水性画像部分を露出した。画像形成部分の光学濃度は、2 の光学濃度を示す非画像形成領域と比較して約 1 であった。画像形成及び非画像形成部分の間のこの光学濃度の差が乾版上の記録画像の視覚による検査を可能にする。

かくして製造した印刷乾版を印刷機 A B D i c k 360 上に載せ、通常用いられるインク及び給湿溶液を用いた印刷に用いた。達成される画像通りの疎水性 - 親水性の差は満足できるものであり、優れた品質の印刷コピーが得られた。

#### 実施例 7

実施例 4、5 及び 6 に従って製造し、露光された画像形成ヒートモード記録材料を淡水中で 2 分間超音波処理した。

かくして製造した印刷乾版を印刷機 A B D i c k 360 上に載せ、通常用いられるインク及び給湿溶液を用いた印刷に用いた。達成される画像通りの疎水性 - 親水性の差は満足できるものであり、優れた品質の印刷コピーが得られた。

#### 実施例 8

実施例 4、5 及び 6 に従って製造し、露光された画像形成ヒートモード記録材料をさらに処理することなく印刷機 A B D i c k 360 上に載せた。

記録材料を、通常用いられるインク及び給湿溶液を用いた印刷に用いた。達成される画像通りの疎水性 - 親水性の差は満足できるものであり、優れた品質の印

刷 コ ピ ー が 得 ら れ た 。



[ 国际調査報告 ]

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter- national Application No.  
PCT/EP 94/00118

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 5 B41C1/055 B41M5/40		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 B41C B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 160 396 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 6 November 1985 see page 2, line 23 - line 32 see page 4, line 19 - line 27 see page 6, line 30 - line 34 see page 7, line 25 - line 29 ---	1-10
X	EP,A,0 164 128 (H.A.FROMSON) 11 December 1985 see page 3, line 11 - page 5, line 14 see page 9; table 2 ---	1
X	FR,A,2 258 649 (SCOTT PAPER COMPANY) 18 August 1975 see page 2, line 4 - page 3, line 5; claims 1,4; example 4 -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
8 March 1994		11.03.94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 581 & Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Bacon, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PC1/EP 94/00118

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0160396	06-11-85	DE-A- 3584788	16-01-92
		US-A- 4711834	08-12-87
		US-A- 4626493	02-12-86
-----			
EP-A-0164128	11-12-85	CA-A- 1249944	14-02-89
		JP-A- 61018960	27-01-86
		US-A- 4731317	15-03-88
-----			
FR-A-2258649	18-08-75	CA-A- 1049312	27-02-79
		DE-A, B 2500907	24-07-75
		GB-A- 1492070	16-11-77
		JP-A- 50102401	13-08-75
		JP-B- 51006568	28-02-76
		US-A- 4132168	02-01-79
-----			

---

フロントページの続き

- (72) 発明者    バン・デン・ベルグ、ルドルフ  
                  ベルギー・ビー—2640モルトセル・セプテ  
                  ストラート27・ディアイイー—3800・アグフ  
                  アーゲヴェルト・ナームローゼ・フエンノ  
                  ートシャツプ内
- (72) 発明者    ドウ・ムーテ、ステファアーン・カレル  
                  ベルギー・ビー—2640モルトセル・セプテ  
                  ストラート27・ディアイイー—3800・アグフ  
                  アーゲヴェルト・ナームローゼ・フエンノ  
                  ートシャツプ内
- (72) 発明者    ベルメールシュ、ジョアン・トリフォン  
                  ベルギー・ビー—2640モルトセル・セプテ  
                  ストラート27・ディアイイー—3800・アグフ  
                  アーゲヴェルト・ナームローゼ・フエンノ  
                  ートシャツプ内